

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243392

(P2000-243392A)

(43) 公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-72-1*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 0 2
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	A 4 G 0 4 8
51/00		51/00	A 5 H 0 0 3
53/00		53/00	A 5 H 0 1 4
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平11-37328	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成11年2月16日(1999.2.16)	(72) 発明者	内川 英興 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(72) 発明者	前川 武之 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(74) 代理人	100102439 弁理士 富田 金雄 (外2名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 正極活性物質およびその製造方法並びに上記正極活性物質を用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 フェライトを有効利用することができ、これを用いて良好な性能を有するリチウム二次電池用活性物質を安価で製造することができる。

【解決手段】 下記一般式

AFe_2O_4 (式中、AはMn、Fe、Zn、Co、Ni、またはCr)

で示される組成を主成分とする複合酸化物(フェライト)を溶解した溶液と、リチウムイオンを含む無機塩と、Co、Ni、MnまたはFe(遷移金属元素)イオンを含む無機塩と、リチウムおよび上記遷移金属と錯体を形成する錯化剤とを、リチウムイオンと上記遷移金属元素イオンとの比が1:x(0.5 ≤ x ≤ 1.0)となるように混合した溶液を得。この溶液の溶媒を噴霧乾燥により除去して前駆体を得。この前駆体を熱処理する。

(2)

特開2000-243392

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式

$$AFe_xO_y$$

(式中、AはMn、Fe、Zn、Co、Ni、またはCr)

で示される組成を主成分とする複合酸化物を溶解した溶液と、リチウムイオンを含む無機塩と、Co、Ni、MnおよびFeの内の少なくとも一種の第1の金属元素イオンを含む無機塩と、リチウムおよび上記第1の金属元素と錯体を形成する錯化剤とを、リチウムイオンと上記第1の金属元素イオンとの比が1:x (0.5 ≤ x ≤ 1.0) となるように混合した溶液を得る工程、上記溶液の溶媒を噴霧乾燥により除去して前駆体を得る工程、並びに上記前駆体を熱処理する工程を施す正極活物質の製造方法。

【請求項2】 リチウムイオンを含む無機塩が、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、酢酸リチウムまたは水酸化リチウムであることを特徴とする請求項1に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項3】 第1の金属元素イオンを含む無機塩が、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、フッ化物または水酸化物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項4】 錯化剤が、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸またはマレイン酸であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法によって得られ、主成分が下記一般式

$$LiM_xO_y$$

(式中、MはCo、Ni、MnまたはFeで、0.5 ≤ x ≤ 1.0) で示される正極活物質。

【請求項6】 主成分がCoFe_xO_yおよびNiFe_xO_yである複合酸化物を用い、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法によって得られた正極活物質。

【請求項7】 主成分がMnFe_xO_yである複合酸化物を用い、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法によって得られた正極活物質。

【請求項8】 正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極および負極活物質層の間にリチウムイオンを含む非水電解質を保持したセパレータとを備えたりチウムイオン二次電池において、上記正極活物質層が請求項5ないし請求項7のいずれかの正極活物質を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水溶液を電解質としたリチウムイオン二次電池において用いられる正極活物質とその製造方法並びにこれを用いたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話や携帯端末といった電子機器の小型化が進み、これらの機器に使用される電池にも、より高電圧、より高容量の特性が求められている。そこで単位重量当たりの取り出し容量が大きい非水溶液を電解質としたリチウムイオン二次電池に大きな期待が寄せられており、各方面で開発が進められている。

【0003】 このリチウムイオン二次電池の正極活物質にはリチウムを電気化学的に出し入れすることができる層状化合物が用いられ、活物質の一般式がLi_{1-x}αO_y (0.5 ≤ x ≤ 1.0) すなわち一般にLi_{1-x}αO_yやLi_{1-x}α₂O_y (αは遷移金属元素) で表わされるようなリチウムと遷移金属の複合酸化物であるLiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂またはLiMn₂O₄などが使用されている。

【0004】 上記複合酸化物は、例えば米国特許4302518号や米国特許第4980080号に示されているように、通常、炭酸リチウム、酸化リチウムなどのリチウム化合物と酸化ニッケル、酸化コバルト、二酸化マンガンの遷移金属酸化物や水酸化物などの化合物を所定の比で混合し、これを大気中または酸素中で700～900℃の温度で1時間～数時間焼成することにより得られる。

【0005】 また、容量アップや充放電サイクル特性の向上などを目的として、特開昭63-299056号公報に開示されているように、これらの複合酸化物を組み合わせた組成であるLi_{1-x}Ni_{1-x}Co_{1-x}O_yや、特開平5-242891号公報に示されているようにAlやTiなどの微量な元素を添加している例がある。このように、微量添加元素としては非常に多くの提案例がある。

【0006】 しかし、これらの活物質の中で現在、実用に供されているのは、比較的安定して高容量が得られるLiCoO₂のみであり、理論容量にはほど遠くまだまだ改善の余地がある。

【0007】 この活物質は炭酸リチウムや酸化リチウムまたは水酸化リチウムなどのリチウム化合物と酸化コバルトまたは水酸化コバルトなどのコバルト化合物を乾式に混合し、これを900℃程度の高温で焼成することにより得られる。この複合酸化物は比較的合成し易いため通常の乾式法により合成されることが多いが、乾式法では均質混合に限界があり、特に比重の小さいリチウム化合物と比重の大きい遷移金属化合物を乾式法で混合すると比重差のため均質に混合することは難しい。この混合粉末の不均質性が活物質結晶の不均一性や欠陥の原因となり、活物質の層状構造中のリチウムイオンの移動が妨げられることによって電池容量が低下する。また、これらのディスオーダーの部分は層状構造が不安定で層間の結合力が弱いため、リチウムイオンの出入りに伴い層構造が破壊され、充放電の繰り返し特性が劣化する原因となる。以上のことから、上記従来の製造方法により得ら

(3)

特開2000-243392

3

れた上記複合酸化物は理論容量には程遠くまだまだ改善の余地があった。

【0008】そこで活物質を構成する各元素を均質混合するために、リチウム化合物の塩と遷移金属化合物の塩を水に溶かして水溶液とし、イオン状態で混合する湿式法の試みがなされている。例えば、特開平5-325966号公報や特開平6-44970号公報に開示されているように、ニッケルやリチウムの塩を適当な溶媒に溶解していわゆる湿式により混合し、これを焼成して活物質を得る方法がある。

【0009】これらの例では、リチウムと遷移金属は水溶液中ではイオンの状態で混合されているので極めて均質に混合されているが、溶媒、例えば水を除去する際に均質状態は保持されず、共存するアニオン種とともに偏析した塩を形成してしまい、それぞれの成分が分離して存在することになり、目的とする均質な前駆体を得ることは極めて難しいという問題がある。

【0010】この問題を解決するため、適当な沈殿剤を添加し複数のイオンからなる共沈塩を作製する方法（共沈法）や溶液中に存在するカチオンと複合錯体を形成するような錯化剤を添加して前駆体を得る方法（錯体重合法）などが検討されている。こうすることで両方のカチオン、ここではリチウムイオンと遷移金属イオンが共沈や複合錯体を作り、その結果、前駆体の状態でのイオン混合の均質性は保持できることが知られている。例えば、特開平6-203834号公報にはリチウムと遷移金属の酢酸塩にエチレングリコールを添加して複合アルコラートを形成した後ゲル化させ、これを焼成して活物質を得る方法、特開平6-163046号公報、特開平7-142065号公報には、リチウム化合物の塩と遷移金属化合物の塩をクエン酸水溶液と共にゲル化させ焼成して活物質を得る方法などが開示されている。

【0011】しかし、上記前者の共沈法では、アルカリ金属イオンと遷移金属イオンといった化学的性質の大きく異なる元素を共沈させるのは原理的に難しく、別々に沈殿を生じてしまい、この方法により沈殿物の均質性を達成することは困難である。

【0012】後者の錯体重合法で問題となるのは複合錯体から溶媒を除去する手段である。種々の錯化剤を用いれば溶液中では複数の元素イオンが錯体を形成した錯イオンが存在するが、この状態は溶媒が除去される際に必ずしも維持されず、結果的には乾式法となら変わらない均質性に乏しい前駆体になってしまうことが多い。前出のエチレングリコールやクエン酸との反応では、徐々に溶媒を除去していくことにより重縮合反応を進めているが、反応に非常に長い時間が必要であり、いったん生成したゲルが除去しきれなかった水分や空気中の水分により再溶解し、酢酸根や硝酸根などの共存するアニオンと塩を形成して析出するため組成のズレが生じ、錯体で達成されたせっかくの均質性が損なわれてしまう。ま

4

た、本発明が対象としている活物質のように水を極度に含む活物質の合成には、前駆体の段階で水が残留する可能性があるこれらの湿式法は適していない。さらに、これらはすべてゲル化を伴う反応であるため、得られる前駆体は粘りようなゲルとなり吸湿性が高く、ハンドリングが悪くなりゲルの取り扱いに大きな問題がある。また、これらの方法はエチレングリコールなどの多量の共沈剤や錯化剤を必要とし、しかも減圧乾燥などの複雑な製造工程を経るため、前駆体の収量が少ないという問題がある。これらの方法は特殊用途の粉末製造には適しているかもしれないが、電池用途に量を必要とする活物質の現実的な合成方法とは言えない。

【0013】一方、他の粉末合成方法のひとつとして噴霧乾燥法が知られている。この方法は造粒を目的として使用されることが多いが、活物質の合成方法としての報告もある。例えば、刊行物 {Solid State Ionics 44 (1990) pp. 87~97} に記載されているように、 LiNO_2 の合成法として LiOH 水溶液と $\text{N}_2(\text{OH})$ の粉末を混合しスラリーとした後、これを噴霧乾燥することにより $\text{N}_2(\text{OH})$ の粉末の表面を LiOH でコートした前駆体を作製し焼成して活物質を得る例や、特開平2-97222号公報に開示されているように、マンガン酸化物粉末の製造方法として、マンガン化合物とリチウム化合物の水溶液を超音波加湿器を用いて噴霧し、これを焼成して活物質を得る例がある。しかし、これらは粒子表面へのコートや溶媒除去方法として使用されているのであって、量産性に優れた活物質合成法ではない。また、原料成分のみの水溶液から得られた前駆体は極めて吸湿性が高く、その取り扱いに問題がある。

【0014】すなわち、高性能な活物質を得るためには、均質性の面で乾式法に比べ有利な湿式法を適用し、さらに活物質組成の溶液中の均質混合状態を維持したまま前駆体を得ることができるとような溶液組成および溶媒の除去方法が極めて重要となる。そこで、噴霧乾燥法を用い、イオン状態の均質性を維持したまま活物質を得る方法（国際公開公報W098/29915）を適用したところ、前駆体粉末の取り扱いにも優れ、かつ、量産性にも優れた上記噴霧乾燥法を用いた製造方法が活物質の合成には最適であることを見いだした。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの活物質に用いる Co 、 Ni 等は比較的高価な金属元素であり、 Co は特に高価であると同時に戦略物質に指定されており、資源的にも限りがあるなどその供給源を十分に考慮する必要が生じていることが今後の大きな問題である。即ち、フェライトと呼ばれる $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ β は陽イオン）の組成の物質群が、磁石、磁気デバイス、磁気記録用ヘッドまたは磁気記録媒体などに広く利用されているが、構成成分として Fe とともに Co 、 Ni などの高

(4)

特開2000-243392

5

価な金属元素を利用しているにもかかわらず、使用済みのものは安易に廃棄され、その廃棄物の有効利用は成されていないのが現状である。

【0016】本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、均一な組成の正極活物質と、それをフェライトを用いて、容易に置換性良く得ることができる正極活物質の製造方法を得ることを目的とする。また、上記正極活物質を用いた優れた特性を有するリチウムイオン二次電池を得ることを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の正極活物質の製造方法は、下記一般式

AFe_2O_4 (式中、AはMn、Fe、Zn、Co、NiまたはCr)

で示される組成を主成分とする複合酸化物を溶解した溶液と、リチウムイオンを含む無機塩と、Co、Ni、MnおよびFeの内の少なくとも一種の第1の金属元素イオンを含む無機塩と、リチウムおよび上記第1の金属元素と錯体を形成する錯化剤とを、リチウムイオンと上記第1の金属元素イオンとの比が1:x (0.5 ≤ x ≤ 1.0) となるように混合した溶液を得る工程、上記溶液の溶媒を噴霧乾燥により除去して前駆体を得る工程、並びに上記前駆体を熱処理する工程を施す方法である。

【0018】本発明に係る第2の正極活物質の製造方法は、上記第1の正極活物質の製造方法において、リチウムイオンを含む無機塩が、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、酢酸リチウムまたは水酸化リチウムの方法である。

【0019】本発明に係る第3の正極活物質の製造方法は、上記第1または第2の正極活物質の製造方法において、第1の金属元素イオンを含む無機塩が、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、フッ化物または水酸化物の方法である。

【0020】本発明に係る第4の正極活物質の製造方法は、上記第1ないし第3のいずれかの正極活物質の製造方法において、錯化剤が、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸またはマレイン酸の方法である。

【0021】本発明に係る第1の正極活物質は、上記第1ないし第4のいずれかの製造方法によって得られたもので、主成分が下記一般式

LiM_2O_4

(式中、MはCo、Ni、MnまたはFeで、0.5 ≤ x ≤ 1.0) で示されるものである。

【0022】本発明に係る第2の正極活物質は、主成分が $CoFe_2O_4$ および $NiFe_2O_4$ である複合酸化物を用い、上記第1ないし第4のいずれかの製造方法によって得られたものである。

【0023】本発明に係る第3の正極活物質は、主成分が $MnFe_2O_4$ である複合酸化物を用い、上記第1ない

6

し第4のいずれかの製造方法によって得られたものである。

【0024】本発明に係る第1のリチウムイオン二次電池は、正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極および負極活物質層の間にリチウムイオンを含む非水電解質を保持したセパレータとを備えたリチウムイオン二次電池において、上記正極活物質層が請求項5ないし請求項7のいずれかの正極活物質を有するものである。

【0025】

10 【発明の実施の形態】実施の形態1. 本発明の第1の実施の形態の正極活物質の製造方法は、下記一般式

AFe_2O_4 (式中、AはMn、Fe、Zn、Co、NiまたはCr)

で示される組成を主成分とする複合酸化物(フェライトともいう)を溶解した溶液と、リチウムイオンを含む無機塩と、Co、Ni、MnおよびFeの内の少なくとも一種の第1の金属元素(遷移金属元素)イオンを含む無機塩と、リチウムおよび上記第1の金属元素と錯体を形成する錯化剤とを、リチウムイオンと上記第1の金属元素イオンとの比が1:x (0.5 ≤ x ≤ 1.0) となるように混合した溶液を得る工程と、上記溶液の溶媒を噴霧乾燥により除去して前駆体を得る工程と、上記前駆体を熱処理する工程とを施す方法である。この際、 AFe_2O_4 の組成を有する複合酸化物のAがMn、Fe、Zn、Co、NiまたはCrであるので、良好な性能を有する正極活物質が製造できる。

【0026】また、リチウムイオンを含む無機塩としては、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、酢酸リチウムまたは水酸化リチウムを用いることができる。

【0027】また、第1の金属元素(遷移金属元素)イオンを含む無機塩としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、フッ化物または水酸化物を用いることができる。この場合、第1の金属元素とは主に活物質の構成成分であるCo、Ni、Mn、Fe等の遷移金属で、特性向上のために他の金属を添加したものも含まれる。上記添加される金属元素としては、微量のAl、Ti、Mg、Zn、V、Ba、Mg、Sr、Caなど既に非常に多くのものが提案されている。

【0028】また、錯化剤としては、水溶性で、かつ、リチウムイオンおよび遷移金属イオンと錯体を容易に形成する水酸基またはカルボキシル基をもつものが望ましく、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸またはマレイン酸等の有機酸を用いることができる。他にも錯体を形成する錯化剤にはEDTA(エチレンジアミン四酢酸)やHEDTA(ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸)などがあるが、これらは熱分解時に窒素化合物が前駆体内部に残存するため、結晶のディスオーダーの原因となり電池特性が低下するという問題がある。

【0029】また、本発明で使用する噴霧乾燥法は、前

(5)

特開2000-243392

7

出の湿式法に比べ生産性に優れる方法であることはセラミックスの粉末合成等で既に広く公知であり、この方法を用いれば大量の活物質前駆体を効率よく合成することが可能である。さらに噴霧乾燥後は水分・溶媒を含まないリチウムと遷移金属の有機酸複合錯塩の状態の前駆体を回収することができるため、乾燥後の前駆体の取り扱いも極めて容易である。また、噴霧乾燥の噴霧温度が160～220℃、さらに望ましくは180～200℃である。この温度より低いと前駆体は乾燥が不十分で結晶水の残留や吸湿が著しい。また、これ以上の温度になると生成する複合錯塩の熱分解まで一気に反応が進んで、再び吸湿性の高い酸化物に変わってしまい、本来の均質混合の目的が達成できないばかりでなく、前駆体の収率も低下しかつ取り扱い性も著しく悪くなる。また、噴霧乾燥の噴霧圧力は0.5～2.0Paであると最終的に良好な活物質が得られる。

【0030】本発明の第1の実施の形態の正極活物質の製造方法によれば、活物質を構成するCo、Ni、Mn、Feなどの元素の供給源として例えば廃棄物となったフェライトを用い、それを溶解した後に上記のようにして活物質を製造すると、良好な特性を有する正極用活物質が得られた。また、フェライトの構成成分であるFeは活物質の性能を阻害するものではないことなどを新たに見出した。

【0031】即ち、本実施の形態によれば、既にフェライトという製品になった酸化物の溶解溶液を用いて活物質の構成成分の一部を供給し、錯化剤により複合錯体を形成し、この複合錯体により均質なイオン混合状態を維持しつつ、瞬間的に溶媒を除去し、前駆体内部の残存する水分・溶媒や空気中の水分の悪影響を受けないで活物質前駆体を得ることができる。この前駆体を焼成することにより高性能な活物質を得ることができ、高性能な電池特性を達成することができる。

【0032】また、上記前駆体は極めて均質性に富み、水分や溶媒などの不純物成分が内部に残留していないので、反応性に優れ、通常の乾式法による焼成に比べ50℃～150℃程度低い温度での焼成温度が可能となる。さらには焼成温度の低減が可能になることにより、活物質のリチウム成分が焼成中に飛散するのを防ぎ、化学量論比に則った理想的な活物質を得ることができ電池特性の向上に繋がる。ただし、活物質の焼成温度は活物質の種類によって異なり、概ね600～850℃であるが、本発明ではこの温度範囲の制限するものではない。

【0033】得られる活物質のサイズは噴霧溶液の沸点、噴霧温度、噴霧圧力、二流体ノズル径などを調整することによって任意にコントロールすることができる。ただしこの場合も、本発明においては合成された活物質の形状や粒径に制限を与える必要はなく、どの様なものであっても活物質として用いることができる。

【0034】実施の形態2、本発明の第2の実施の形態

8

の正極活物質は、主成分が下記一般式



(式中、MはCo、Ni、MnまたはFeで、 $0.5 \leq x \leq 1.0$)で示されるもので、実施の形態1の製造方法によって得ることができる。

【0035】また、実施の形態1において、例えば主成分が $CoFe_2O_4$ および $NiFe_2O_4$ である複合酸化物を用い同様にして、主成分が $Li(Co, Ni)_2O_4$ である正極活物質を得ることができる。

【0036】また、実施の形態1において、例えば、主成分が $MnFe_2O_4$ である複合酸化物を用い同様にして、主成分が $LiMn_2O_4$ である正極活物質を得ることができる。

【0037】また、上記実施の形態において、リチウムと複合酸化物を形成する第1の金属元素は、リチウムに対してモル比で0.5～1.0の範囲であれば、正極容量に優れ、0.5未満または1.0を越えると容量が低下する。

【0038】実施の形態3、図1は、一般的なりチウムイオン二次電池の構成図であり、図において、1は正極活物質層、2は正極集電体、3は正極ケース、4は絶縁材からなるガasket、5はりチウムイオンを含む非水電解液を保持したセパレータ、6は負極活物質層、7は負極集電体、8は負極ケースで、正極活物質層1と、負極活物質層6との間にリチウムイオンを含む非水電解液を保持したセパレータ5を備えたもので、本実施の形態においては、上記正極活物質層1が上記実施の形態2の正極活物質を有する。

【0039】

【実施例】以下に詳細な実施例について説明する。

実施例1、フェライトとして $CoFe_2O_4$ を用い、これを塩酸に0.1M/lの濃度で溶解した溶液を調整した。次いで、硝酸リチウムおよび硝酸コバルトの粉末と酒石酸をそれぞれ0.2M/lの濃度となるように調整した酒石酸水溶液を作製した。これらを活物質 $LiCoO_2$ の化学量論比となるよう所定体積ずつ秤量し、溶液混合した。このまま30分間攪拌した後、噴霧乾燥器を用いて噴霧乾燥を行った。液体の噴霧には圧縮空気を併用した二流体ノズルを用い、毎分100mlの速度で送液し、2.0MPaの圧力で噴霧した。噴霧温度は200℃とし、95%以上の収率で活物質前駆体を得た。

【0040】乾燥後の前駆体粉末を石英ボートに詰め、大気中800℃で10時間焼成し黒褐色の粉末を得た。この本発明の実施例により得られた活物質はFeが添加された $LiCoO_2$ であることをX線回折により確認した。

【0041】次に、上記のようにして得られた活物質を用いて、図1に示すリチウム二次電池を製造した。アルゴン雰囲気中のグローブボックス内で、この活物質を90wt%、導電材として平均粒径3.0μmのアセチレ

(6)

特開2000-243392

9

10

ンブラックを5wt%、結着材（バインダー）成分としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を5wt%秤量し、これを溶剤となるN-メチルピロリドン（NMP）と混合してペーストとした。これをドクターブレード法により正極集電体2となるアルミ箔上に塗布し、150℃のオープンにて真空乾燥した後、プレスして正極活物質層1とした。

【0042】負極活物質層6には金属リチウムを用い、負極集電体7と共に負極ケース8に充填した。電解液にはエチレンカーボネート（EC）／1、2-ジメトキシエタン（DME）／1、0M過塩素酸リチウムの混合溶*

*液を用い、これをポリプロピレン（PP）製セパレータ5にしみこませた後、負極活物質層6と正極活物質層1の間に挟み、正極集電体2と共に正極ケース3に入れ、ガスケット4で封止して上記図1に示すコイン型電池を作製した。このコイン電池を試料Aとする。

【0043】この電池を用いて、電流密度0.1mA/cm²の定電流モードで充放電測定を行い結果を表1に示す。ただし、充電電圧は4.2Vを上限とした。

【0044】

【表1】

	実施例		比較例			
		放電容量 (mAh/g)		放電容量 (mAh/g)		
1	A	167	R1	138	RF1	140
2	B	195	R2	155	RF2	152
3	C	190	R3	168	RF3	167
4	D	140	R4	124	RF4	125
5	E	191	R5	159	RF5	156
6	F	137	R6	119	RF6	111

【0045】実施例2。フェライトとして $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ を用い、これを塩酸に0.1M/1の濃度で溶解した溶液を調整した。次いで酢酸リチウム、酢酸ニッケルおよびクエン酸をそれぞれ0.2Mの濃度となるように調整したクエン酸水溶液を作製した。これを活物質 LiNi_2O_4 の化学量論比となるよう所定体積ずつ秤量し、溶液混合した。このまま30分間攪拌し、実施例1と同様に、噴霧乾燥器を用いて噴霧乾燥を行った。液体の噴霧には圧縮空気を併用した二流体ノズルを用い、毎分100mlの速度で送液し、1.5MPaの圧力で噴霧した。噴霧温度は190℃とし、95%以上の収量で活物質前駆体を得た。

【0046】乾燥後の前駆体粉末を石英ボートに詰め、酸素中700℃で10時間焼成し黒褐色の粉末を得た。この本発明の実施例により得られた活物質をX線回折装置により同定したところ、Feが添加された LiNi_2O_4 であることを確認した。

【0047】この活物質を用いて実施例1と同様にコイン型電池を作製し（このコイン電池を試料Bとする。）、同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0048】実施例3。フェライトとして $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、及び CoFe_2O_4 の粉末を用い、これらをそれぞれ塩酸と硝酸の混酸に0.1M/1の濃度で溶解した溶液を調整した。次いで塩化リチウム、塩化コバルト、塩化ニッケル、シュウ酸をそれぞれ0.2Mの濃度となるように調整した水溶液を作製した。これを活物質 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$ の化学量論比となるよう所定体積ずつ秤量し、溶

液混合した。このまま30分間攪拌した後、実施例1と同様に噴霧乾燥した。噴霧温度は220℃とし、95%以上の収量で活物質前駆体を得た。

【0049】乾燥後の前駆体粉末を石英ボートに詰め、大気中750℃で10時間焼成し黒褐色の粉末を得た。この本発明の実施例により得られた活物質をX線回折装置により同定したところ、Feが添加された $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$ であることを確認した。

【0050】この活物質を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池を試料Cとする。）、同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0051】実施例4。フェライトとして MnFe_2O_4 、磁石を用い、これを陽極とし陰極に白金を用いて希硫酸中で電気分解して溶解させ、0.1M/1の濃度の溶液を調整した。次いで硫酸リチウム、硝酸マンガンをそれぞれ0.2Mの濃度となるように調整しそれぞれの水溶液を作製した。次にこれを活物質 LiMn_2O_4 の化学量論比となるよう所定体積ずつ秤量し、溶液混合した。このまま30分間攪拌した後、実施例1と同様に噴霧乾燥した。噴霧温度は180℃とし、95%以上の収量で活物質前駆体を得た。

【0052】乾燥後の前駆体粉末を石英ボートに詰め、大気中800℃で10時間焼成し黒褐色の粉末を得た。この本発明の実施例により得られた活物質をX線回折装置により同定したところ、Feが添加された LiMn_2O_4 であることを確認した。

【0053】この活物質を用いて実施例1と同様な方法

11

でコイン型電池を作製（このコイン電池を試料Dとする。）し、同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0054】実施例5. フェライトとして（Ni, Zn）Fe₂O₄ 粉を用い、これを実施例3で用いた混酸に0.1M/lの濃度で溶解した溶液を調整した。次いで水酸化リチウムを0.2Mの濃度となるように調整し水溶液を作製した。次に0.2Mの濃度に調整したクエン酸水溶液に0.2M相当の水酸化ニッケルを溶解させ、ニッケルイオンを含むクエン酸水溶液を調整した。そして両者を活物質としてNiO₂の化学量論比となるよう所定体積秤量し溶液混合した。このまま30分間攪拌した後、実施例1と同様に噴霧乾燥した。噴霧温度は210℃とし、95%以上の収量で活物質前駆体を得た。

【0055】乾燥後の前駆体粉末を石英ボートに詰め、酸素中700℃で10時間焼成し黒褐色の粉末を得た。この本発明の実施例により得られた活物質をX線回折装置により同定したところ、Fe及びZnが添加されたLiNiO₂であることを確認した。

【0056】この活物質を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池を試料Eとする。）し、同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0057】実施例6. フェライトとして（Mn, Zn）Fe₂O₄ 粉末を用い、これを塩酸に0.1M/lの濃度で溶解した溶液を調整した。次いで硝酸リチウム、硝酸マンガンおよびコハク酸をそれぞれ0.2Mの濃度となるように調整したコハク酸水溶液を作製した。これを活物質としてMn₂O₄の化学量論比となるよう所定体積ずつ秤量し、溶液混合した。このまま30分間攪拌した後、実施例1と同様に噴霧乾燥を行った。噴霧温度は220℃とし、95%以上の収量で活物質前駆体を得た。

【0058】乾燥後の前駆体粉末を石英ボートに詰め、大気中800℃で10時間焼成し黒褐色の粉末を得た。この本発明の実施例により得られた活物質をX線回折装置により同定したところ、Fe及びZnが添加されたLiMn₂O₄であることを確認した。

【0059】この活物質を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池を試料Fとする。）し、同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0060】比較例1. 従来の最も一般的な製造法である乾式法にしたがって、炭酸リチウム、酸化コバルトを実施例1の活物質の化学量論比となるように所定量秤量し、ボールミルにて2時間混合した。次にこれを石英ボートに詰め、大気中900℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料r1とする。）を得た。また、これとは別に従来の湿式法にしたがって、実施例1で調整したフェライト溶液中に炭酸リチウムと酸化コバルトの粉末を実施例1の活物質の化学量論比となるよう

(7)

特開2000-243392

12

に混入、混合して溶解した後乾燥し、これを石英ボートに詰め、大気中900℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料rf1とする。）を得た。

【0061】これら2種の活物質（r1, rf1）を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池をそれぞれ試料R1, RF1とする。）し、それぞれ同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0062】比較例2. 比較例1と同様に従来の最も一般的な製造法である乾式法にしたがって、炭酸リチウムおよび水酸化ニッケルを実施例2の活物質の化学量論比となるように所定量秤量し、ボールミルにて2時間混合した。次にこれを石英ボートに詰め、酸素中800℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料r2とする。）を得た。また、これとは別に従来の湿式法にしたがって、実施例2で調整したフェライト溶液中に炭酸リチウムと水酸化ニッケルの粉末を実施例2の活物質の化学量論比となるように混入、混合して溶解した後乾燥し、これを石英ボートに詰め、大気中800℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料rf2とする。）を得た。

【0063】これら2種の活物質（r2, rf2）を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池をそれぞれ試料R2, RF2とする。）し、それぞれ同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0064】比較例3. 従来の最も一般的な製造法である乾式法にしたがって、炭酸リチウム、水酸化ニッケルおよび水酸化コバルトを実施例3の活物質の化学量論比となるように所定量秤量し、ボールミルにて2時間混合した。次にこれを石英ボートに詰め、大気中850℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料r3とする。）を得た。また、これとは別に従来の湿式法にしたがって、実施例3で調整したフェライト溶液中に炭酸リチウムと水酸化ニッケル、水酸化コバルトの粉末を実施例3の活物質の化学量論比となるように混入、混合して溶解した後乾燥し、これを石英ボートに詰め、大気中850℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料rf3とする。）を得た。

【0065】これら2種の活物質（r3, rf3）を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池をそれぞれ試料R3, RF3とする。）し、それぞれ同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0066】比較例4. 硝酸リチウムおよび硝酸マンガン所定量秤量し、これをそれぞれのイオンが0.2Mになるように計量したイオン交換水に加えて溶解させ、リチウム、マンガンイオンが実施例4の活物質の化学量論比となるように混合溶液を得た。この溶液をマグネチックスターラーで激しく攪拌しながら加熱し、溶媒を蒸

13

発させ濃縮を行い前駆体を得た。これを取り出し、200℃で2時間の真空乾燥をおこなった後、石英ボートに詰め、大気中850℃で10時間焼成して黒褐色の粉末（これを試料rf4とする。）を得た。また、これとは別に従来の湿式法にしたがって、実施例4で調整したフェライト溶液中に硝酸リチウムと硝酸マンガンの粉末を実施例4の活物質の化学量論比となるように混入、混合して溶解した後に乾燥し、これを石英ボートに詰め、大気中850℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料rf4とする。）を得た。

【0067】これら2種の活物質（r4、rf4）を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池をそれぞれ試料R4、RF4とする。）し、それぞれ同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0068】比較例5. 硝酸リチウムおよび硝酸ニッケルを所定量秤量し、これをそれぞれのイオンが0.2Mになるように計量したイオン交換水に加え溶解させ、リチウム、ニッケルイオンが実施例5の活物質の化学量論比となるように混合溶液を得た。さらにこの溶液に0.2Mに調整したクエン酸水溶液を添加した。これをロータリーエバポレータを使用して60℃湯浴にて1000Paの減圧下で溶媒を蒸発させて48時間かけてゲル化させた。これを取り出し、200℃で2時間の真空乾燥をおこなった後、石英ボートに詰め、大気中750℃で10時間焼成して黒褐色の粉末（これを試料r5とする。）を得た。また、これとは別に従来の湿式法にしたがって、実施例5で調整したフェライト溶液中に硝酸リチウムと硝酸ニッケルの粉末を実施例5の活物質の化学量論比となるように混入、混合して溶解した後に乾燥し、これを石英ボートに詰め、大気中750℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料rf5とする。）を得た。

【0069】これら2種の活物質（r5、rf5）を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池をそれぞれ試料R5、RF5とする。）し、それぞれ同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0070】比較例6. 酢酸リチウムおよび酢酸マンガンを所定量秤量し、これをそれぞれのイオンが0.2Mになるように計量したイオン交換水に加え溶解させ、リチウム、マンガンイオンが実施例6の活物質の化学量論比となるように混合溶液を得た。さらにこの溶液に0.4Mに調整したエチレングリコール水溶液を添加した。これを90℃の湯浴中で激しく攪拌しながら加熱し、溶媒を蒸発させて24時間かけて重合反応を進行させた。これを取り出し、150℃で2時間の真空乾燥をおこなった後、石英ボートに詰め、大気中850℃で10時間焼成して黒褐色の粉末（これを試料r6とする。）を得た。また、これとは別に従来の湿式法にしたがって、実

(8)

特開2000-243392

14

実施例6で調整したフェライト溶液中に酢酸リチウムと酢酸マンガンの粉末を実施例6の活物質の化学量論比となるように混入、混合して溶解した後に乾燥し、これを石英ボートに詰め、大気中850℃で10時間焼成して黒褐色の活物質粉末（これを試料rf6とする。）を得た。

【0071】これら2種の活物質（r6、rf6）を用いて実施例1と同様な方法でコイン型電池を作製（このコイン電池をそれぞれ試料R6、RF6とする。）し、それぞれ同様な測定方法で充放電測定を行い結果を表1に示す。

【0072】表1によれば、実施例1～6の正極活物質は、比較例のいずれのものよりも高放電容量を有することが分かる。また、上記活物質にFeまたはFeおよびZnが含まれていても、放電容量に悪影響を与えないことが示された。

【0073】さらに、 $AF_e_2O_4$ の組成を有する複合酸化物のAがMn、Fe、Zn、Co、NiまたはCrのうち、実施例1～6で用いた物以外について組み合わせを選定し、各々本発明の実施例1～6及び比較例1～6と同様にしてそれらの放電容量を比較調査した。その結果、放電容量は上記と同様全ての場合において本発明の正極活物質の方が10～30mAh/gほど高容量を有することが示された。

【0074】

【発明の効果】本発明の第1の正極活物質の製造方法は、下記一般式

$AF_e_2O_4$ （式中、AはMn、Fe、Zn、Co、NiまたはCr）

で示される組成を主成分とする複合酸化物を溶解した溶液と、リチウムイオンを含む無機塩と、Co、Ni、MnおよびFeの内の少なくとも一種の第1の金属元素イオンを含む無機塩と、リチウムおよび上記第1の金属元素と錯体を形成する錯化剤とを、リチウムイオンと上記第1の金属元素イオンとの比が1:x（0.5≤x≤1.0）となるように混合した溶液を得る工程、上記溶液の溶媒を噴霧乾燥により除去して前駆体を得る工程、並びに上記前駆体を熱処理する工程を施す方法で、フェライトを用いて、容易に量産性良く得ることができるといふ効果がある。

【0075】本発明の第2の正極活物質の製造方法は、上記第1の正極活物質の製造方法において、リチウムイオンを含む無機塩が、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、酢酸リチウムまたは水酸化リチウムの方法で、フェライトを用いて、容易に量産性良く得ることができるといふ効果がある。

【0076】本発明の第3の正極活物質の製造方法は、上記第1または第2の正極活物質の製造方法において、遷移金属元素イオンを含む無機塩が、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、フッ化物または水酸化物の方法で、フ

(9)

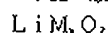
特開2000-243392

15

ェライトを用いて、容易に量産性良く得ることができるという効果がある。

【0077】本発明の第4の正極活物質の製造方法は、上記第1ないし第3のいずれかの正極活物質の製造方法において、錯化剤が、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸またはアレイン酸の方法で、フェライトを用いて、容易に量産性良く得ることができるという効果がある。

【0078】本発明の第1の正極活物質は、上記第1ないし第4のいずれかの製造方法によって得られ、主成分が下記一般式



(式中、MはCo、Ni、MnまたはFeで、 $0.5 \leq x \leq 1.0$)で示されるもので、組成が均質であるという効果がある。

【0079】本発明の第2の正極活物質は、主成分が CoFe_2O_4 および NiFe_2O_4 である複合酸化物を用い、上記第1ないし第4のいずれかの製造方法によって*

16

*得られたもので、組成が均質であるという効果がある。

【0080】本発明の第3の正極活物質は、主成分が MnFe_2O_4 である複合酸化物を用い、上記第1ないし第4のいずれかの製造方法によって得られたもので、組成が均質であるという効果がある。

【0081】本発明の第1のリチウムイオン二次電池用は、正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極および負極活物質層の間にリチウムイオンを含む非水電解質を保持したセパレータとを備えたリチウムイオン二次電池において、上記正極活物質層が上記第1ないし第3のいずれかの正極活物質を有するもので、特性が優れるという効果がある。

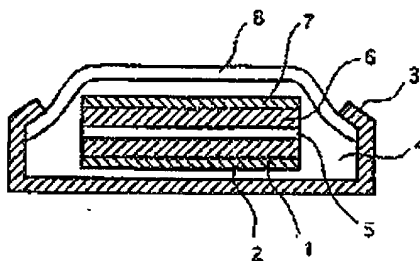
【図面の簡単な説明】

【図1】 一般的なコイン電池の構成図である。

【符号の説明】

- 1 正極活物質層、2 正極集電体、5 セパレータ、6 負極活物質層、7 負極集電体。

【図1】



- 1: 正極活物質層
2: 正極集電体
5: セパレータ
6: 負極活物質層
7: 負極集電体

フロントページの続き

(51)Int.Cl.
H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40

フィート (参考)

Z

(72)発明者 野崎 歩

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 宮下 章志

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(10)

特開2000-243392

F ターム(参考) 4GG02 AA06 AA07 AA10 AA11 AB06
AE05
4GG48 AA04 AB02 AB05 AC06 AE05
5HG03 AA08 BA01 BA02 BA03 BB05
BC01 BD00 BD03
5HG14 AA01 EE10
5HG29 AJ14 AK03 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ03 BJ16 CJ28
DJ16